



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 965**

51 Int. Cl.:
C08F 283/06 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07024684 .8**
96 Fecha de presentación : **20.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2072543**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2009**

54 Título: **Polímeros injertados.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.10.2011

73 Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Andrioletti, Florence;**
Merlet, Stephanie;
Lapere, Jeremie;
Marques, Maria da Silva;
Lamarca, William y
Abribat, Benoit

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 366 965 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Polímeros injertados

Campo de la invención

5 [0001] La presente invención está relacionada con el campo de los polímeros y se refiere a nuevos polímeros de tipo peine, a un procedimiento para su producción y a su uso como superplastificantes o desespumantes para retardantes de hormigón o yeso.

Antecedentes de la invención

10 [0002] Por la bibliografía al respecto son ya bien conocidos los ácidos poliolefinicos, en particular ácidos poliacrílicos, injertados con poliglicoléteres y mono-metilpoliglicoléteres (MPEG) y su uso como aditivos para la producción de hormigón. Ejemplos del estado de la técnica pueden encontrarse, inter alia, en FR 2776285 B1 (Chryso), EP 1260536 A1 (BASF) o WO 97/039037 A1 (Mbt). En este contexto, también se hace referencia a la solicitud de Patente internacional WO 06/050850 A1 (Cognis) que describe polímeros aniónicos útiles como superplastificantes para hormigón, los cuales se obtienen por polimerización de ácido (met)acrílico o sus ésteres con acrilato de dipropilendiglicol (DPGDA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) y/o acetato de acrílo (AA) y posterior tratamiento de los compuestos intermedios con mezclas de alquilpolialquilenglicoles de cadena corta y larga. Por la EP 1319676 A1 (Cognis) se conoce otro grupo de plastificantes para hormigón obtenidos a partir de la polimerización de ácido (anhídrido) maleico y ácido (met)acrílico. A partir de la EP 1396506 A1 (Cognis) son conocidos también los ácidos poliacrílicos injertados con polietilenglicoles y su uso como superplastificantes para hormigón. La US4705525 describe copolímeros de injerto solubles en agua que comprenden una cadena principal de polialquilenglicol con dos grupos hidroxilo terminales. Por último, la WO 97/39037 A1 (Sandoz) describe el uso de un copolímero de estireno/ácido o anhídrido maleico, esterificado posteriormente con un monometoxipoliglicoléter para la misma finalidad; sin embargo, la mitad maleato tiene una estructura simétrica.

25 [0003] Los productos que pueden encontrarse en el mercado o bien proporcionan una alta fluidez en composiciones de cemento u hormigón de alta resistencia, o bien permiten una relación agua-a-cemento u hormigón extremadamente baja. Otros reducen el descenso de la fluidez, lo cual tiene lugar después de un determinado tiempo, o bien controlan la generación de espuma durante la producción de los preparados finales. Desafortunadamente, ninguno de estos productos proporciona una combinación de todas estas propiedades en un nivel satisfactorio. Especialmente, los productos que permiten un control eficiente de la espuma y separan burbujas de aire en la fase inicial de la producción del hormigón, muestran una fuerte tendencia a separarse de la mezcla y formar una capa orgánica.

35 [0004] Por tanto, el problema que sirve de base a la presente invención fue desarrollar nuevos polímeros con propiedades superplastificantes y retardantes mejoradas con el fin de solucionar los inconvenientes conocidos en el estado de la técnica. En particular, los nuevos polímeros deberán permitir, de manera simultánea, el establecimiento de una relación agua-a-cemento u hormigón extremadamente baja, proporcionar una alta retención del asentamiento, al tiempo que se mantiene una buena capacidad de flujo, y el desarrollo de una baja cantidad de espuma durante la preparación del cemento u hormigón.

Descripción detallada de la invención

40 [0005] La presente invención se refiere a polímeros injertados, obtenibles mediante un procedimiento en donde
 (a) ácido (met)acrílico,
 (b) (met)acrilatos de monometoxipolietilenglicol y
 (c) (met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO,
 se someten a copolimerización y el producto de reacción así obtenido se neutraliza posteriormente con una base alcalina y se solubiliza en agua.

45 [0006] De manera sorprendente, se ha observado que los nuevos polímeros satisfacen plenamente los complejos requisitos anteriormente indicados. Proporcionan una alta fluidez al cemento y hormigón de alta resistencia, al tiempo que permiten bajas relaciones agua-a-cemento. Se obtienen buenas retenciones del asentamiento, al tiempo que se mantiene la capacidad de flujo durante este tiempo. Especialmente, los productos permiten un control efectivo de la generación de espuma y reducen la formación de burbujas de aire, al tiempo que se evita la estratificación en la superficie.

50

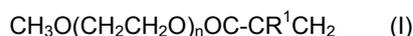
Procedimiento

[0007] Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros injertados que comprende las etapas de

- 5 (i) someter mezclas de
 (a) ácido (met)acrílico,
 (b) (met)acrilatos de monometoxipoliethylenglicol y
 (c) (met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO,
 a una polimerización por radicales libres,
 10 (ii) neutralizar los grupos ácido de los polímeros así obtenidos por medio de una base alcalina, y
 (iii) solubilizar los polímeros neutralizados en agua.

(Met)acrilatos de monometoxipoliethylenglicol

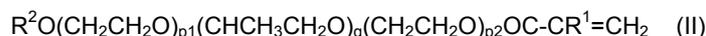
[0008] Los (met)acrilatos de monometoxipoliethylenglicol adecuados, que forman el componente (b), corresponden normalmente a la fórmula general (I),



- 15 en donde R¹ representa hidrógeno o un grupo metilo y n representa un entero de 1 a 200, con preferencia de 25 a 150 y más preferentemente de 50 a 100. Por tanto, los productos adecuados muestran pesos moleculares medios de 100 a 10.000, con preferencia de 200 a 6.000 y con suma preferencia de 350 a 5.000 Daltons.

(Met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO

- 20 **[0009]** Los (met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO adecuados, que forman el componente (c) corresponden normalmente a la fórmula general (II)



- 25 en donde R¹ representa hidrógeno o un grupo metilo, R² representa un radical alquilo o alqueniilo que tiene de 12 a 22, con preferencia de 16 a 18 átomos de carbono, p₁ y p₂ representan independientemente 0 o son enteros de 1 a 50, con preferencia de 2 a 20, y q representa un entero de 1 a 50, con preferencia de 2 a 20. La distribución de las unidades de etilenglicol (EO) y de propilenglicol (PO) en el monómero puede ser en forma de bloques o al azar. Por ejemplo, es posible añadir una pequeña cantidad de EO al alcohol graso, seguido por PO y opcionalmente otra cantidad de EO con el fin de preparar un polímero en bloque, o bien mezclar las cantidades de EO y PO, de modo que se añada al alcohol una cadena al azar de unidades de óxido de alquilenilo.

- 30 **[0010]** Por tanto, se pueden emplear (met)acrilatos de alcohol graso + EO + PO (componente c) de acuerdo con la fórmula general (II) en donde

- R² representa un grupo alquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, p₁ representa un entero entre 1 y 5, p₂ representa 0 y q representa un número entero entre 10 y 15 (polímeros en bloque), o
- R² representa un grupo alquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, p₁ y p₂ representan un entero medio comprendido entre 1 y 5 y q representa un entero medio comprendido entre 10 y 15 (polímeros al azar).

- 35 **[0011]** Un ejemplo preferido para el componente (b) es un aducto de 3 moles de EO y 13 moles de PO a alcohol cetilestearílico, el cual es disponible en el mercado con la marca registrada Agnique® DMF 250 (Cognis).

Polimerización

- 40 **[0012]** La polimerización se lleva a cabo de acuerdo con el estado de la técnica. Los componentes a, b y c se transfieren a un matraz en donde tiene lugar la polimerización. Los monómeros se pueden emplear en una relación molar (a):(b):(c) de 1:(0,1-10):(0,1-10), preferentemente 1:(0,5-8):(0,5-8) y más preferentemente 1:(1-7):(1-7). Normalmente, la polimerización tiene lugar en solución acuosa a temperaturas elevadas de 60° C a 100° C, con preferencia 80° C, y se inicia por la adición de un componente iniciador convencional tal como, por ejemplo, persulfato amónico. Una vez finalizada la polimerización, la mezcla de reacción se enfría y se trata con una base alcalina, preferentemente una solución acuosa o solución de hidróxido potásico en una cantidad suficiente para
 45 neutralizar las funciones ácidas del polímero y para preparar sales. Por último, los productos se diluyen por adición de agua con el fin de ajustar el contenido deseado en materia activa de normalmente 20 a 60% en peso, con preferencia 35% en peso.

Aplicación industrial

5 **[0013]** Los polímeros injertados obtenidos de acuerdo con la presente invención proporcionan una alta fluidez y una mejor capacidad de trabajo en composiciones de cemento, hormigón y yeso. Por tanto, otro objeto de la presente invención consiste en el uso de dichos nuevos polímeros como los así llamados superplastificantes y/o desespumantes para retardantes de hormigón o yeso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del polímero injertado

10 **[0014]** En un matraz de polimerización de 250 ml a temperatura ambiente se colocaron 1 mol de ácido acrílico, 0,3 moles de metacrilato de monometoxietilenglicol y 0,2 moles de Agnique® DFM 250. La mezcla fue diluida con 58,6 ml de agua y se dejó bajo burbujeo con nitrógeno con el fin de separar toda traza de oxígeno. La mezcla se calentó entonces a 80° C y se añadieron 1,4 g de componente iniciador (persulfato amónico). Dado que la polimerización representa una reacción exotérmica, el matraz fue enfriado con el fin de mantener una temperatura de reacción de 80 a 90° C. Una vez finalizada la polimerización, el producto fue enfriado a temperatura ambiente y tratado con solución acuosa de hidróxido sódico para neutralizar los grupos ácidos en el polímero y diluido con agua para ajustar un contenido en polímero de 30% en peso.

Ejemplo 2

Preparación del polímero injertado

20 **[0015]** En un matraz de polimerización de 250 ml a temperatura ambiente se colocaron 1 mol de ácido metacrílico, 0,35 moles de metacrilato de monometoxietilenglicol y 0,15 moles de Agnique® DFM 250. La mezcla fue diluida con 58,6 ml de agua y se dejó bajo burbujeo con nitrógeno con el fin de separar toda traza de oxígeno. La mezcla se calentó entonces a 80° C y se añadieron 1,4 g de componente iniciador (persulfato amónico). Dado que la polimerización representa una reacción exotérmica, el matraz fue enfriado con el fin de mantener una temperatura de reacción de 80 a 90° C. Una vez finalizada la polimerización, el producto fue enfriado a temperatura ambiente y tratado con solución acuosa de hidróxido sódico para neutralizar los grupos ácidos en el polímero y diluido con agua para ajustar un contenido en polímero de 30% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Polímeros injertados, obtenibles mediante un procedimiento en donde

(a) ácido (met)acrílico,

5 (b) (met)acrilatos de monometoxipolietilenglicol y

(c) (met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO,

se someten a copolimerización y el producto de reacción así obtenido se neutraliza posteriormente con una base alcalina y se solubiliza en agua.

2. Procedimiento para la preparación de polímeros injertados que comprende las etapas de

10 (i) someter mezclas de

(a) ácido (met)acrílico,

(b) (met)acrilatos de monometoxipolietilenglicol y

(c) (met)acrilatos de alcohol graso C₁₂-C₂₂ + EO + PO,

a una polimerización por radicales libres,

15 (ii) neutralizar los grupos ácido de los polímeros así obtenidos por medio de una base alcalina, y

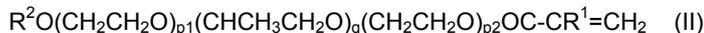
(iii) solubilizar los polímeros neutralizados en agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como (met)acrilatos de monometoxipolietilenglicol (componente b) se emplean compuestos de acuerdo con la fórmula general (I),



20 en donde R¹ representa hidrógeno o un grupo metilo y n representa un entero de 1 a 200.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y/o 3, caracterizado porque se emplean (met)acrilatos de alcohol graso + EO + PO (componente c) de acuerdo con la fórmula general (II)



25 en donde R¹ representa hidrógeno o un grupo metilo, R² representa un radical alquilo o alqueniilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, p₁ y p₂ representan independientemente 0 o un entero de 1 a 50, y q representa un entero de 1 a 50.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean polímeros en bloque de (met)acrilato de alcohol graso + EO + PO (componente c) de acuerdo con la fórmula general (II), en donde R² representa un grupo alquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, p₁ representa un entero entre 1 y 5 y p₂ representa 0 y q representa un entero entre 10 y 15.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se emplean polímeros al azar de (met)acrilato de alcohol graso + EO + PO (componente c) de acuerdo con la fórmula general (II), en donde R² representa un grupo alquilo que tiene de 16 a 18 átomos de carbono, p₁ y p₂ representa un entero medio entre y 1 y 5 y q representa un entero medio entre 10 y 15.

35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque los monómeros (a), (b) y (c) se emplean en una relación molar de 1:(0,1-10):(0,1-10).

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque los polímeros se solubilizan con el fin de obtener una solución acuosa que muestra un contenido en materia activa de 20 a 50% en peso.

40 9. Uso de polímeros injertados según la reivindicación 1 como superplastificantes para retardantes de hormigón o yeso.

10. Uso de polímeros injertados según la reivindicación 1 como desespumantes para retardantes de hormigón o yeso.